

## 屈曲性高分子を用いた高強度・高弾性率繊維および フィルムに関する研究

荻 田 哲 也

工学部物質工学科

## Studies on High-Strength and High-Modulus Fibers and Films prepared by using Flexible Polymers

Tetsuya OGITA

*Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering,  
Yamagata University, 4-3-16 Jonan, Yonezawa 992, Japan.*

(平成7年8月22日受理)

### Abstract

In the past 15 years, there has been increasing interest in preparing fibers with ultrahigh modulus and high strength. Many efforts have been made to produce them with special chemical and morphological features by the control of two factors, molecular design and morphological design. The molecular design is associated with the average length of the chains, strength of the forces between polymer chains, the regularity with which the chains can pack together, and the stiffness of the individual chains. On the other hand, the morphological design is based on the intrinsically anisotropy of polymer molecules in physical properties such as mechanical and optical ones. This paper deals with development and deformation mechanism of high modulus and high strength materials with chain flexibility by ultradrawing in terms of the morphological design, since high-modulus and high-strength fibers have important merits in cost of products and/or energy. For example, if the fiber is improved so as to have twice the strength of ordinary fibers, we can economize by reducing the fiber volume to a half. The preparation of ultrahigh strength and modulus materials from high-molecular-weight polyethylene has been developed along several routes, and many valuable results have been obtained. Nevertheless, many unsolved questions still remain. In order to further define the indispensable conditions to produce high modulus and high strength materials by ultradrawing, this paper approaches to solve the questions for several kinds of polymers and blends.

### 1. はじめに

金属材料に匹敵ないしはそれを凌駕する高強度・高弾性率を有する繊維あるいはフィルムを生産す

ることは、高分子関係者の長年の夢であったが、二つの手法で実現された。すなわち、その一つは Kevlar に代表される主鎖に芳香族環を含む剛直な

高分子の液晶紡糸であり、また、もう一つはDyneemaに代表される超高分子量ポリエチレン(分子量100万以上)のゲル紡糸である。前者は1971年からDu Pont社によって試験プラント規模で生産が開始され、優れた力学的性質、耐熱性、および耐薬品性をもつ繊維として活用範囲が拡がりつつある。しかしながら、結節強度および圧縮強度に弱点があり、吸湿性があるために湿潤時に諸性質が低下する欠点がある。後者は1985年から日本ダイニーマによって生産が開始された。結節および圧縮強度を含めて力学的諸性質は極めて優秀であり、また、耐薬品性も優れているが、耐熱性が低いことと繊維表面が不活性なために複合材料の強化繊維として用いるのに制約があり、利用に適した用途が逐次開発されつつある。各種繊維材料および他の物質の力学的性質を比較するために比強度と比弾性率とをFig. 1<sup>1)</sup>に示す。高性能繊維、すなわち、アラミド繊維、炭素繊維、特に高性能ポリエチレン(HP-PE)の両特性が、金属材料や無機材料に比べて非常に優れていることが理解できる。

本論文では屈曲性高分子の力学的性質を飛躍的に向上させる構造を形成する因子を明らかにする一連の研究成果を発表する。

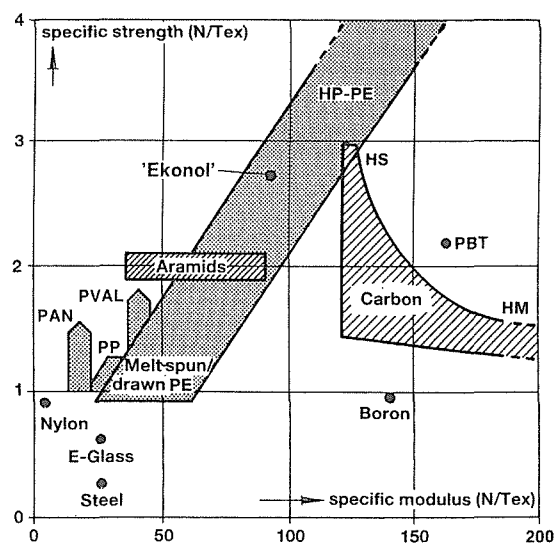


Fig. 1 Specific strength  $\nu$  s. specific modulus of fibers.<sup>1)</sup>

## 2. 超高分子量ポリエチレン (UHMWPE)

UHMWPEから高強度・高弾性率繊維を得るためには、分子末端によって生じる欠陥の影響をできるだけ少なくして、伸びきった状態の分子鎖を繊維軸方向に高度に配向させ、かつ、密にパッキングしなければならない。SmithおよびLemstra<sup>2)</sup>は、UHMWPEの準希薄溶液を急冷してゲル化/結晶化させると系内の分子鎖の絡み合いが減少し、超延伸が可能になることを示唆した。ここでは、UHMWPEの乾燥ゲルフィルム構造と力学的性質を、溶媒種、<sup>3,4)</sup>ゲル化/結晶化温度、<sup>5,6)</sup>および分子量<sup>7)</sup>依存性から検討するとともに、延伸性能に与える絡み合いの効果を検証するために単結晶マツト<sup>8)</sup>および溶融結晶化フィルム<sup>9)</sup>について実験をおこなった。また、UHMWPEと他のポリ- $\alpha$ -オレフィンとのブレンドの可能性にも言及する。<sup>10)</sup>

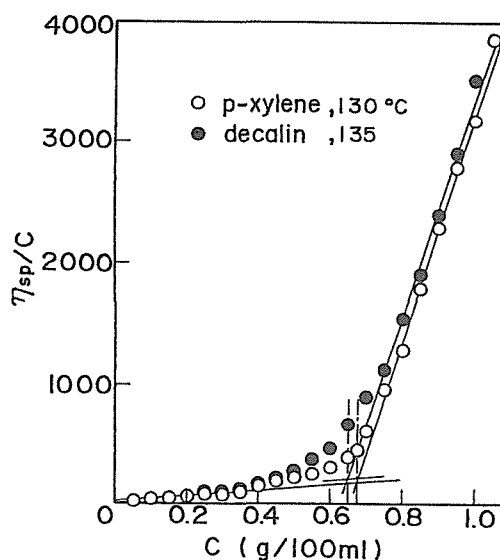


Fig. 2 Reduced-viscosity  $\nu$  s. concentration for  $p$ -xylene and decalin solutions of UHMWPE.

溶媒種依存性：

Fig. 2はUHMWPE(分子量 $MW = 3 \times 10^6$ )の $p$ -キシレンおよびデカリン溶液の粘度-濃度曲線である。いずれも2本の直線で近似することができ、その交点に相当する溶液濃度0.675および0.65g/

100mlそれぞれがゲル作成時の最適濃度であることを種々の濃度で作成したゲルフィルムの延伸性能から確認した。<sup>7)</sup> ポリマーを130℃の *p*-キシレンあるいは135℃のデカリン中で40分間加熱かく拌して溶解させ、均一な熱溶液を0℃に急冷してゲルを作成した。乾燥ゲルフィルムの延伸は135℃でおこなった。Fig. 3は未延伸フィルムの広角X線回折(WAXD)および小角X線散乱(SAXS)のend viewであって、ゲルフィルムがフィルム表面に平行に積層したラメラ層からなり、ラメラ内では分子鎖が垂直に配向していることを示唆している。SAXSから算出した長周期はいずれも115℃であった<sup>3)</sup>。未延伸ならびに延伸試料の結晶化度、結晶c軸の2次の配向係数、およびヤング率をFig. 4～6に示す。デカリン溶液の粘度は測定範囲の全域に亘って *p*-キシレン溶液の粘度よりも高い値を示し、特に、両溶液の最適濃度では、その比が約1.5倍になる。従って、デカリン溶液中におけるPE分子の拡がりは *p*-キシレン溶液中におけるよりも大きい。溶液中における分子のコンフォメーションの差はゲルを介してゲルフィルム中にも保持され、物性値にも反映された。すなわち、それぞれのゲルフィルム中における1分子当たりの分子内絡み

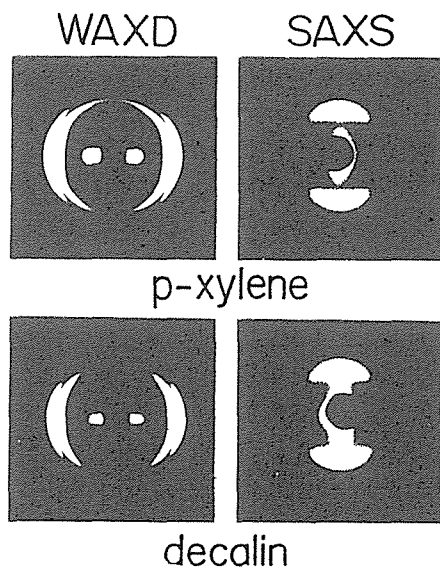


Fig. 3 WAXD and SAXS patterns(end view) from UHMWPE gel films.

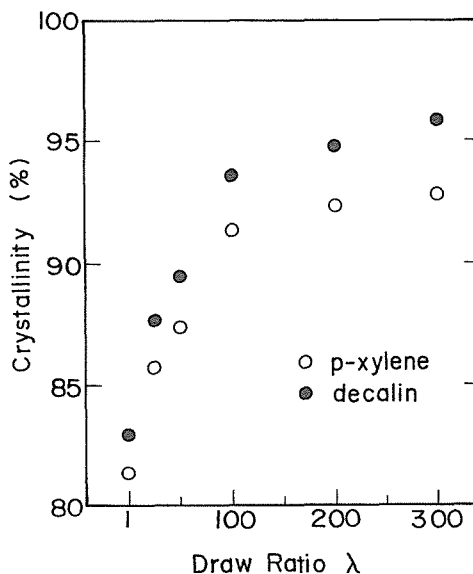


Fig. 4 Crystallinity  $\nu$ s. draw ratio,  $\lambda$ , for the UHMWPE gel films prepared by gelation/crystallization from *p*-xylene and decalin solutions.

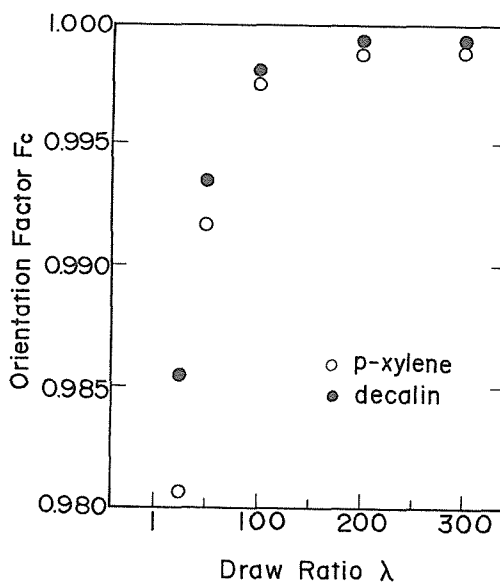


Fig. 5 Orientation factors of c axes  $\nu$ s. draw ratio,  $\lambda$ , for the UHMWPE gel films prepared by gelation/crystallization from *p*-xylene and decalin solutions.

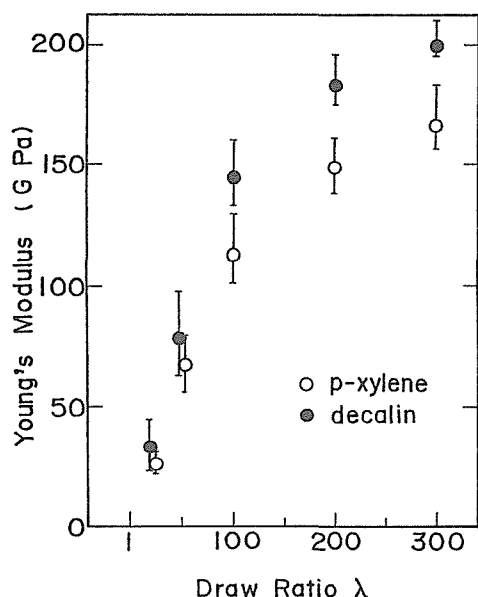


Fig. 6 Young's modulus  $\nu$ s. draw ratio,  $\lambda$ , for the UHMWPE gel films prepared by gelation/crystallization from *p*-xylene and decalin solutions.

合いは *p*-キシレン溶液から作成した試料に多く、一方、分子間絡み合いはデカリン溶液から作成した試料に多く形成される。その結果、デカリン試料内のラメラの完成度および結晶化度は *p*-キシレン試料よりも高く、かつ、絡み合い点の数が適切に保たれるために、延伸応力の伝達が円滑におこなわれ、力学的性質に好結果をもたらす。

*p*-キシレンおよびデカリンはPEの良溶媒であるが、貧溶媒であるジフェニール(DP)/ジフェニールエーテル(DPE)(25/75重量%)共融混合物(沸点 399°C, 共融点 12.2°C,  $\theta$  温度 147°C)を溶媒に用いた実験もおこなった。<sup>4)</sup> 170°Cで溶解させた熱溶液を急冷すると、 $\theta$  温度の直下で相分離を生じ、ポリマーは急速に凝集して均一なゲルフィルムはえられない。溶媒を含む凝集物を加圧成形した試料は、良溶媒から作成したゲルフィルムとは異なり、絡み合い点が増加するために超延伸はできなかった。

#### ゲル化/結晶化温度依存性：

上記のデカリン溶液の実験に加えて、ゲル化/結晶化温度を30, 50, および70°Cに設定してゲル

フィルムを作成し、それらの構造と力学的性質とを検討した。<sup>5)</sup>

延伸比 $\lambda$ の増加にともなって結晶化度、結晶c軸の配向係数、およびヤング率は増加するが、増加の傾向はゲル化/結晶化温度が低いほど顕著である。ゲル化/結晶化温度を高くすると分子鎖の可動性が大きくなり、ラメラの成長を助ける。その結果、未延伸フィルムの結晶化度がかかなり増加するとともに結晶ラメラは厚くなるが、系内に保持される分子間絡み合いの数は、円滑な延伸を保証するのに必要な数よりも減少し過ぎて、延伸時に分子鎖相互に滑りを生じ、延伸効果を低下させるものと思われる。

また、超高分子量ポリプロピレン(UHMWPP, MW=5.4 $\times 10^6$ )を用いて類似の実験をおこない、同様の結果をえた。<sup>6)</sup>

#### 分子量依存性：

MW=1 $\times 10^6$ , 3 $\times 10^6$ , および6 $\times 10^6$ の3種類のUHMWPEを用いて、それぞれの最大延伸比が得られる最適濃度の溶液からゲルフィルムを作成し、未延伸( $\lambda=1$ )および延伸フィルム( $\lambda=50$ および300)について、緩和弾性率を温度の関数として求めた。<sup>7)</sup> 70°Cを基準温度として、常温~130°Cの温度範囲で測定した各温度の緩和曲線を横方向に、次に縦方向にシフトしてマスターカーブを作成した。一例として、 $\lambda=300$ のマスターカーブをFig. 7に示す。Fig. 8は用いた横シフトファクターのアレニウスプロットと縦シフトファクターの温度依存性である。アレニウスプロットは3本の直線で表わされ、温度が高くなる順に $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ , および $\alpha_3$ 機構と名付けた3つの緩和機構が存在することを示している。これらの直線の勾配から求めた活性化エネルギーをTable Iにまとめた。

3種の未延伸フィルム( $\lambda=1$ )には $\alpha_1$ 機構は観察されなかった。これは高柳ら<sup>11)</sup>によるPE単結晶マットに対する動的測定の結果と一致し、ゲルフィルム内に形成される高次構造が単結晶に極めて近い結晶ラメラの整然とした集合体であることを示唆している。 $\alpha_1$ および $\alpha_2$ 機構の活性化エネルギーは $\lambda$ の増加とともに減少し、MW=6 $\times 10^6$ のゲルフィルムを $\lambda=400$ まで延伸した試料では $\alpha_2$ 機構は観察されなくなる。末広ら<sup>12)</sup>はPEの $\alpha_1$ 機構

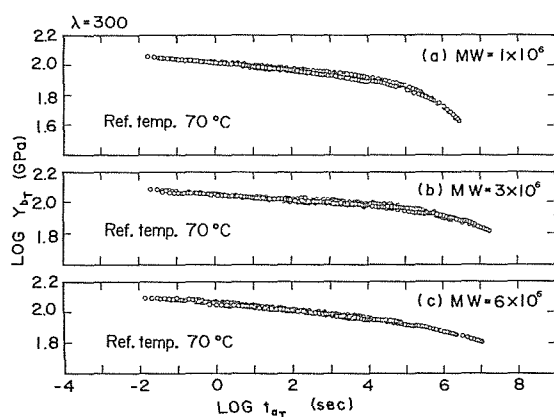


Fig. 7 Master curves of the relaxation modulus for the UHMWPE drawn films ( $\lambda = 300$ ) with the indicated MW.

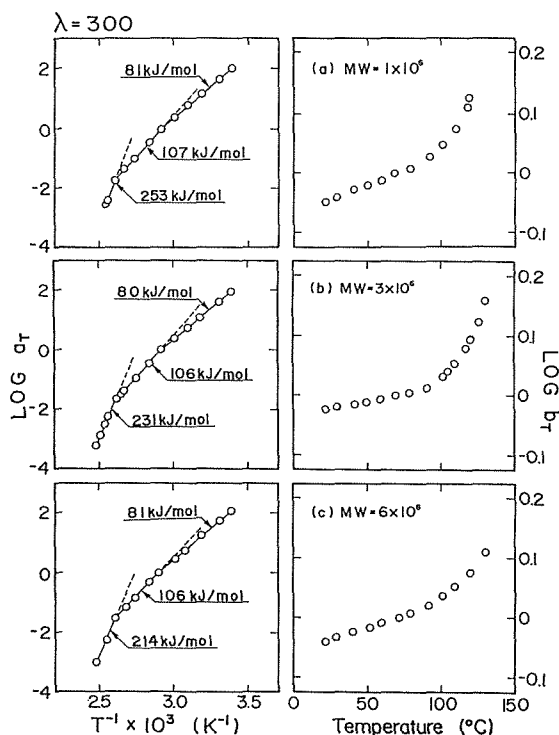


Fig. 8 Horizontal shift factors  $a_T$  and vertical shift factors  $b_T$  vs. temperature for the drawn films ( $\lambda = 300$ ) with the indicated MW.

Table I. Activation Energies of the  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ , and  $\alpha_3$  Mechanisms of the UHMWPE Dried Gel films obtained as Function of a Molecular Weight and a Draw Ratio.

molecular weight MW	draw ratio $\lambda$	activation energies (kJ/mol)		
		$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$
$1 \times 10^6$	1	—	163	330
	50	90	145	343
	300	81	107	253
$3 \times 10^6$	1	—	163	334
	50	95	159	342
	300	80	106	231
$6 \times 10^6$	1	—	162	335
	50	100	170	331
	300	81	106	214
	400	78	—	216

はラメラ内の結晶粒界の緩和によるものであり、また、 $\alpha_2$  機構は結晶内の分子鎖の緩和によるものであって、分子鎖が延伸方向に完全に配向している場合には、 $\alpha_2$  機構は $\alpha$  分散に寄与しないことを明らかにしている。従って、この試料では分子鎖は延伸方向に完全配向しているものと考えられる。 $\alpha_3$  機構の活性化エネルギーと $\lambda$  との関係は明確ではないが、中保ら<sup>13)</sup> が予測した $\alpha_m$  機構が実験的に観測されたものであろう。 $\lambda = 300$  の延伸フィルムの $\alpha_1$  および $\alpha_2$  の活性化エネルギーは分子量に依存しないが、 $\lambda = 50$  の延伸フィルムの $\alpha_1$  および $\alpha_2$  の活性化エネルギーは分子量依存性を示し、いずれも分子量が大きいほど高い値を示す。

#### 単結晶マット：

UHMWPEの超延伸を可能にする因子として、系内に適切な数の絡み合い点が必要であるという説と、結晶ラメラないしは分子間凝集力のみでも可能であるという説とがある。UHMWPEの希薄溶液から作成した単結晶マットに絡み合いを極力減少させる処理を施して、上記の問題を検証した。<sup>8)</sup>

Fig. 9 はUHMWPE ( $MW = 3 \times 10^6$ ), 0.1g/100 ml のデカリン溶液から作成した単結晶マット (SGCM) および最適濃度 (0.65g/100ml) のデカリン溶液から作成したゲルフィルムの走査型電子顕微鏡 (SEM)

Table II. Effects of Annealing on Crystallinity, Long Period, and Maximum Draw Ratio for Types I and II Single-Crystal Mat.<sup>a</sup>

annealing temp (°C)	type I				type II			
	crystallinity (%)	long period (Å)	max draw ratio, $\lambda$		crystallinity (%)	long period (Å)	max draw ratio, $\lambda$	
			cold-drawn (20 °C)	drawn at the annealing temp			cold-drawn (20 °C)	drawn at the annealing temp
20	82.5	140	(3-4)		87.0	123		
80	84.0	140	(3-4)	80	89.0	125		
120	83.5	140	(3-4)	150	89.5	132		20
130	80.0	200	(10)	300	85.0	220		70
140	57.0		10	300	59.0		3-4	150

<sup>a</sup> Type II mats had been pressed under 20 MPa at 20 °C. The symbol bracket denotes the highly drawn zone within the specimen.

写真である。両者の外観は非常に類似しており、フィブリル組織がみられる。UHMWPE から作成した SGCM は LMWPE から作成した SGCM とは異なり、UHMWPE のゲルフィルムの構造と類似していることを示唆している。作成した SGCM を種々の温度と圧力下で成形したフィルム(type I) は、130°C、20 MPa、15 分間加圧成形すると  $\lambda > 200$  の延伸性能を示し、その物性値はゲルフィルムに近い値を示した。一方、0.01g/100ml のデカリン溶液から SGCM を作成し、エタノール中で強力なく拌洗浄を繰り返して絡み合いの数を可及的に減らすことを試みた (type II)。上記の成形条件下で成形した type II の試料の到達延伸比は  $\lambda = 70$  にすぎず、明らかに絡み合い点の多少が延伸性能に大きく影響することを確認した。SGCM の成形条件と延伸の結果とを Table II に示す。興味ふかいことに、希薄溶液から作成し、エタノール処理を施して絡み合いが殆ど形成されない SGCM は、加圧成形しても常温では延伸されず、140°C の熱処理をおこなって部分溶解した試料のみ常温でも延伸が可能であった。

Fig.10はLMWPE(MW=5×10<sup>5</sup>)とUHMWPE(MW=1×10<sup>6</sup>)の単結晶の透過型電子顕微鏡(TEM)写真である。前者は典型的なPEの単結晶であるが、後者は変形した単結晶の集合体を形成している。これは既に述べたように、UHMWPEの単結晶はLMWPEの単結晶と異なって、完全性に乏しく、互いの単結晶を連結する絡み合いが存在していることを示唆している。MW=3×10<sup>6</sup>および6×10<sup>6</sup>のUHMWPEの単結晶はえられなかった。

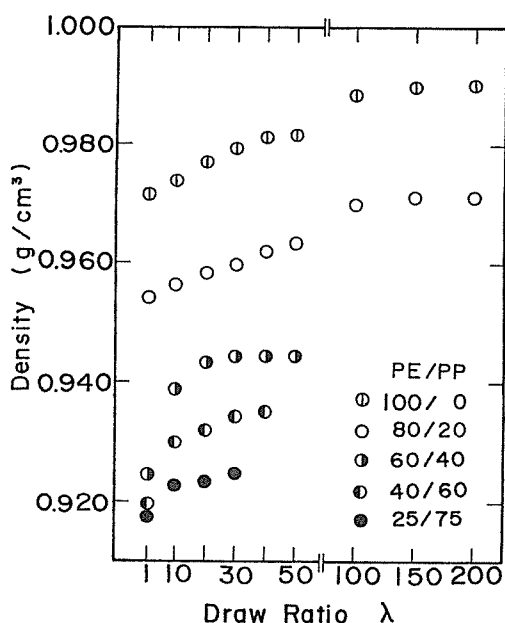


Fig.11 Densities of the PE/PP blends with indicated compositions and PE homo-polymer gel films v.s. draw ratio,  $\lambda$ .

ブレンドの可能性:

MW=3×10<sup>6</sup>のUHMWPEとMW=2.2×10<sup>5</sup>の低分子量ポリプロピレン(LMWPP)との組成比PE/PPを異にするブレンドゲルフィルムを作成し、その構造と力学的性質とをUHMWPEゲルフィルムと併せて検討した。<sup>10)</sup> 選択した組成比はPE/PP=80/20, 60/40, 40/60, および25/75である。用いたLMWPPは単独では乾燥ゲルフィルムを作

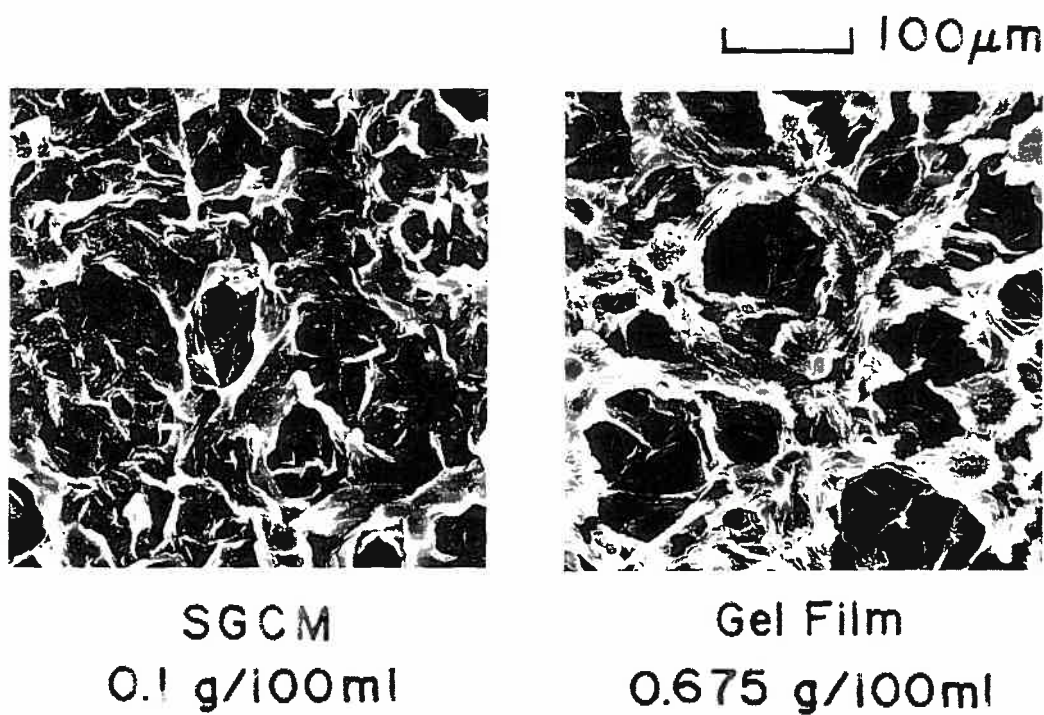


Fig. 9 SEM photographs of type I SGCM and gel film prepared from 0.1 g / 100ml solution.

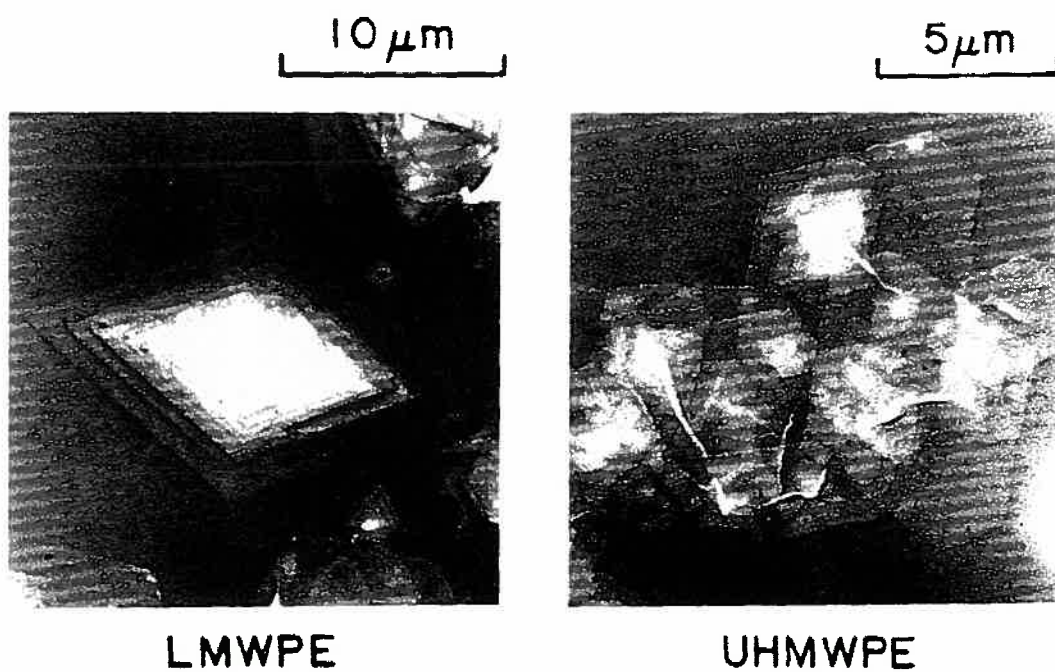


Fig.10 TEM photographs of LMWPE and UHMWPE SGCM prepared from 0.01 g / 100ml (type II).



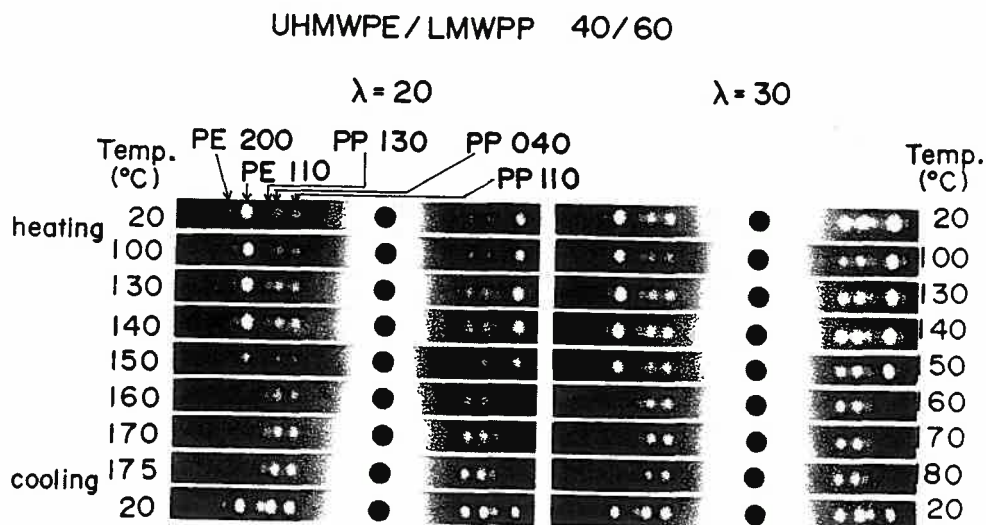


Fig.15 Change in WAXD patterns (through view) in the horizontal direction from the 40/60 blend films ( $\lambda = 20$  and  $30$ ) at heating and cooling processes.

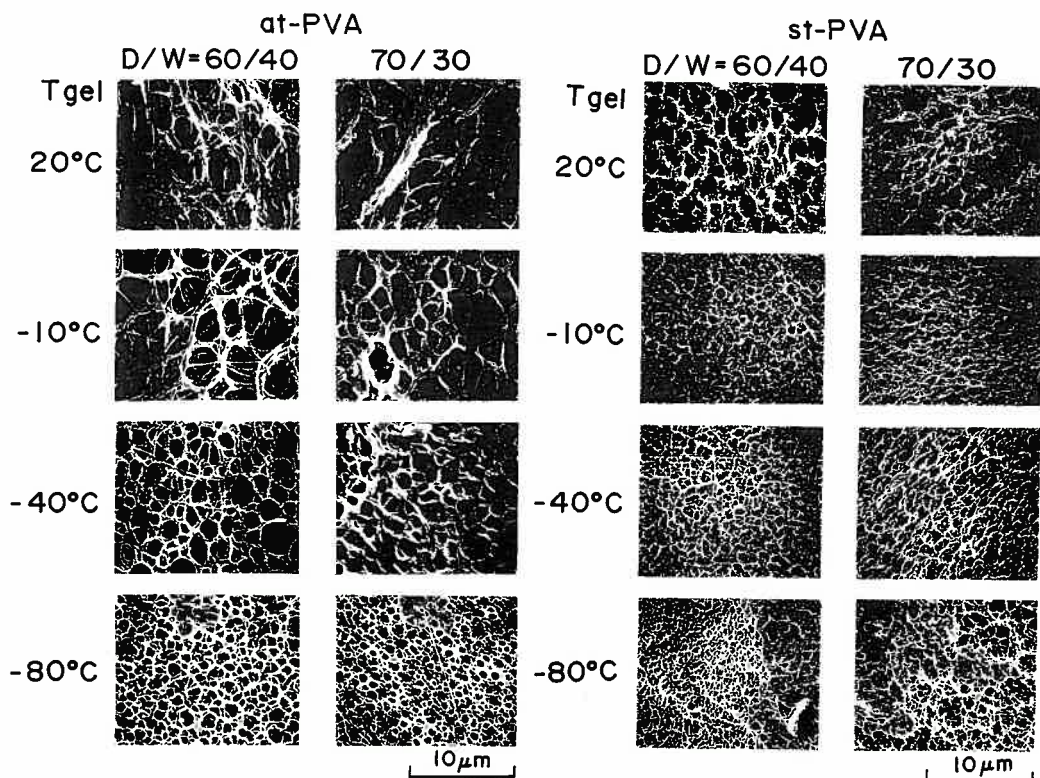


Fig.16 SEM photographs of the dried at- and st-PVA hydrogel films prepared at the indicated  $T_{gel}$ .



成する能力をもたない。作成したブレンドフィルムの延伸性能はポリプロピレンの含有量が増すほど低くなり、組成比の影響を強く受ける。特に、PE/PP=80/20と60/40との間で大きな差が生じた。

Fig. 11 は延伸比  $\lambda$  に対する密度の変化を示す。どの組成比の試料においても、配向結晶化による密度の増加が見られる。Fig. 12 および 13 に示したヤング率と引っ張り強度とはともに  $\lambda$  が増すに

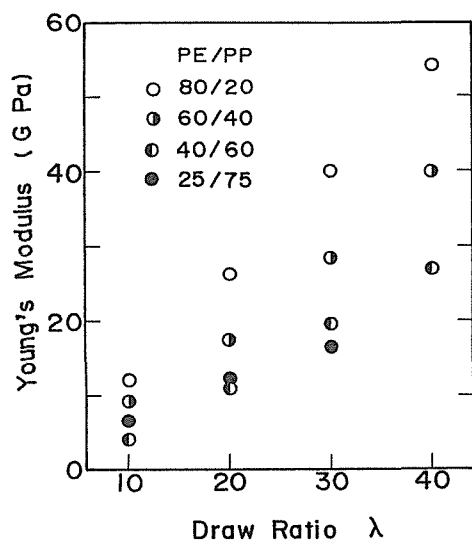


Fig.12 Young's modulus  $\nu$ s. draw ratio,  $\lambda$ , for the PE/PP blend films.

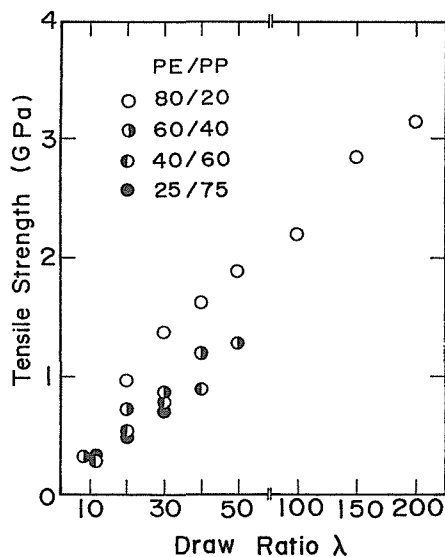


Fig.13 Tensile strength  $\nu$ s. draw ratio,  $\lambda$ , for the PE/PP blend films.

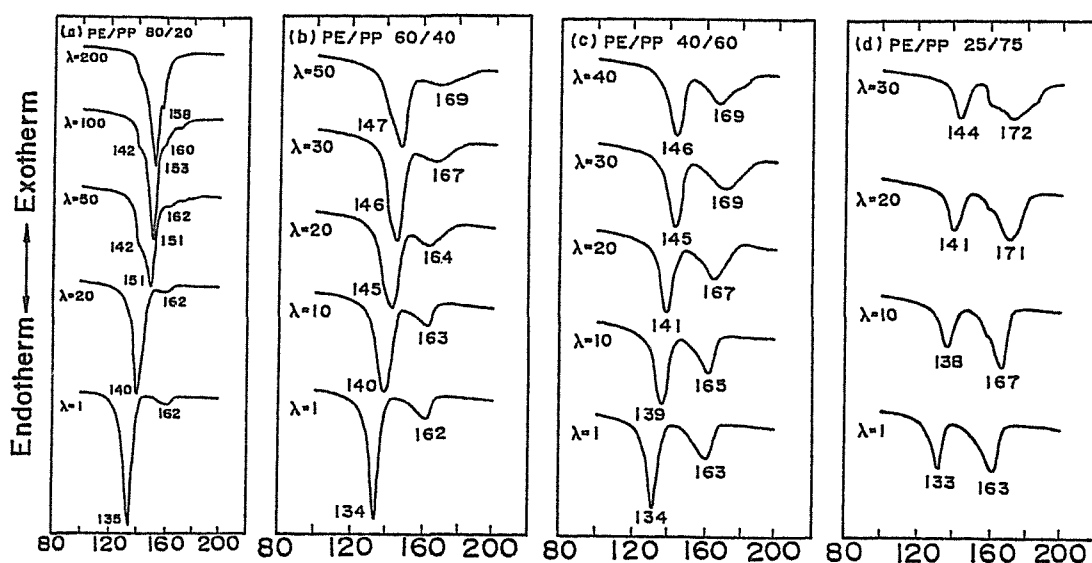


Fig.14 DSC curves of the PE/PP blend films drawn to various draw ratio,  $\lambda$ .

つれて増加するが、それらの値は組成比に依存する。Fig. 14 は昇温速度  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で測定した示差走査熱量計 (DSC) による融解吸熱曲線を  $\lambda$  に対して示している。全ての場合、PE および PP に対応した別個の融解吸熱を示すので、分子レベルでの相溶性は認められない。

Fig.15 は PE/PP=40/60 のブレンドフィルムに対する加熱および冷却過程における WAXD 像の観察結果を示している。 $\lambda=20$  および  $30$  の試料とも、PE の  $(110)$  および  $(200)$  面からの回折強度は  $150^{\circ}\text{C}$  まで昇温するにつれて弱くなり、それぞれ  $160^{\circ}\text{C}$  および  $170^{\circ}\text{C}$  で融解のために消滅するが、試料の形態は保たれており、常温まで再び冷却すると全く元の回折像に戻る。これは PP マトリックス内の PE 微結晶が融解した後も、PE と PP 間に分子鎖の絡み合いが存在するため、PE 分子鎖のランダム配向が許されないことを示唆している。

#### 結論：

1) UHMWPE ゲルフィルムの延伸性能および延伸フィルムの物性に対する溶媒の種類ならびにゲル化/結晶化温度依存性は、溶液中における分子の拡がり、折り畳み結晶を形成する過程において系内に保持されるタイ分子あるいは分子間絡み合い点の数を介して顕著に現われた。

2)  $\text{MW}=1 \times 10^6$  以上の PE を超延伸したフィルムの結晶緩和は、 $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ , および  $\alpha_3$  の3つの分散からなり、分子量依存性を示した。また、 $\text{MW}=6 \times 10^6$  の PE 超延伸試料 ( $\lambda=300$ ) は、 $\text{MW}=1 \times 10^6$  の試料 ( $\lambda=300$ ) に比して長時間側の緩和弾性率の低下が著しく改善される。

3) UHMWPE-LMWPP ブレンドフィルムでは、溶液中で非相溶である PE と PP との分子鎖間に絡み合いが存在することを示唆した。

### 3. ポリビニルアルコール (PVA)

ジメチルスルホキシド (DMSO)/水 (W) 系 PVA 溶液から作成したゲルフィルムの構造、延伸性能および力学的性質は、PVA の分子量、タクチシティ、溶媒組成比およびゲル化温度などのゲル作成条件、ならびに溶媒抽出した後に媒体置換することによって変わる。<sup>14)</sup>

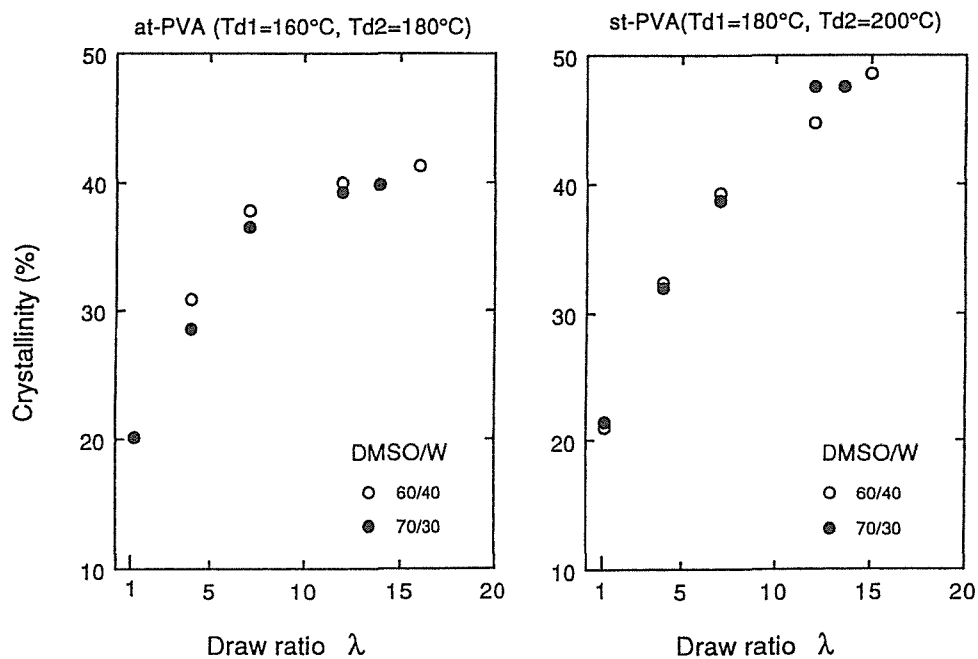
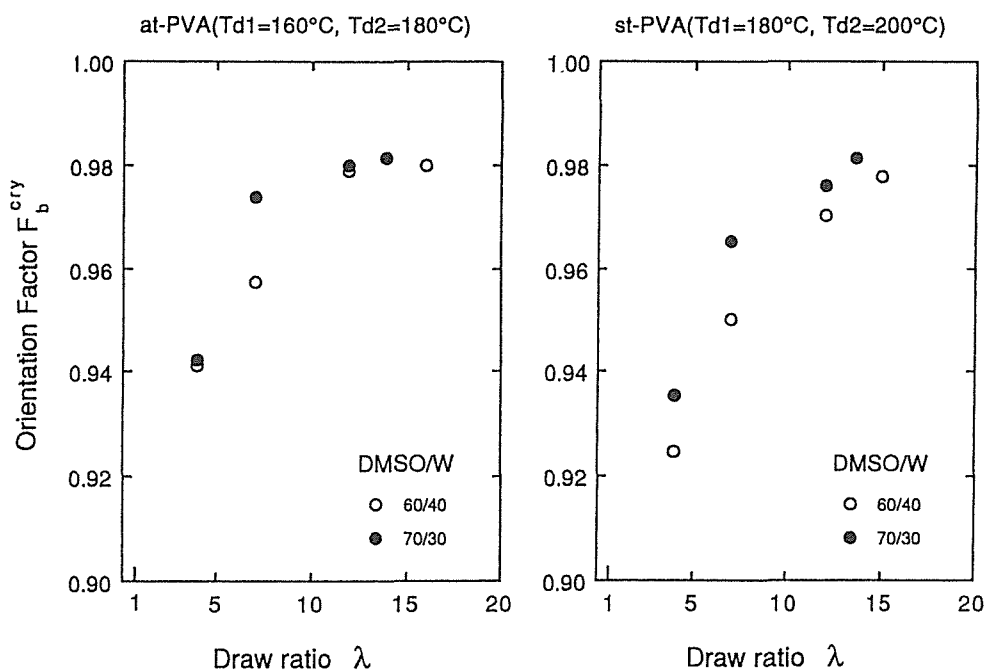
試料には重合度 2000, ケン化度  $99.5\text{mol}\%$ , タ

クチシティ (diad)  $49\%$  のアタクチック (at-) PVA と重合度 1850, ケン化度  $99.9\text{mol}\%$ , タクチシティ (diad)  $61.4\%$  のシンジオタクチック (st-) PVA とを用いた。溶液の作成に使用した DMSO(D)/W 混合溶媒の組成比 D/W は体積分率で 40/60, 50/50, 60/40, 70/30, および 80/20 である。溶解温度  $105$  および  $115^{\circ}\text{C}$ , 40 分間加熱かく拌して混合溶媒に PVA を溶解させた後、ゲル化温度  $T_{\text{gel}} = -80, -40, -10$ , および  $20^{\circ}\text{C}$  に急冷し、24 時間放置してゲルをえた。Fig.16 は D/W=60/40 および 70/30 の溶液から  $T_{\text{gel}}$  を変えて作成したハイドロゲルを凍結乾燥してえた at- および st-PVA 試料の SEM 写真である。

PVA 溶液の急冷過程では、スピノーダル分解による高濃度相と低濃度相との相分離が生じ、高濃度相のゲル化が先に進行するので系全体は見かけ上ゾル状態になる。その後、低濃度相のゲル化が生じて Network ができ、系全体はゲルになる。これと同時にそれぞれの領域で結晶化が進む。 $T_{\text{gel}}$  を低く設定すると、スピノーダル分解、結晶化ともに速く進行し、また、同一の  $T_{\text{gel}}$  では、st-PVA の方が at-PVA よりも二つの現象ともに進行が速い。したがって、 $T_{\text{gel}}$  を低く設定するほどゲルフィルムの網目状組織は小さくなるが、この傾向は st-PVA でより顕著である。

Fig.17 および 18 は at- および st-PVA ゲルフィルムの延伸比  $\lambda$  の増加にともなう結晶化度および結晶  $(020)$  面から求めた結晶  $b$  軸 (分子鎖軸) の配向係数  $F^{\text{cry}}$  の変化を示す。結晶化度は  $\lambda$  とともに増加し、その傾向は st-PVA がやや顕著である。 $F^{\text{cry}}$  は  $\lambda=4$  まで両試料ともに急激に増加し、それ以後の増加は緩やかになるが、最大到達延伸比  $\lambda_{\text{max}}$  では  $0.98$  に達し、 $\lambda_{\text{max}}=16$  と低いにもかかわらず、結晶  $b$  軸がほぼ延伸方向に配向していることを示している。

Fig.19 は PVA ゲルフィルムの WAXD 写真(end view) である。<sup>15)</sup> 結晶  $(101)$  面がフィルム表面にはほぼ平行に配向しているため、PVA の結晶  $b$  軸はフィルム面に平行であり、PE ゲルフィルムの構造とは全く異なる。結晶内の分子鎖間水素結合の寄与を考えると、PVA 分子鎖の解きほぐしは非常に困難であろう。事実、PVA ゲルフィルムを  $\lambda=6$  まで延伸した試料の SAXS 像には子午線方向に


 Fig.17 Crystallinity  $\nu$  s. draw ratio,  $\lambda$ , for the at- and st-PVA gel films.

 Fig.18 Orientation factors,  $F_b^{cry}$ , of b axes  $\nu$  s. draw ratio,  $\lambda$ , for the at- and st-PVA gel films.

散乱極大が観察された。

結論：

1) DMSO/W 混合溶媒を用いた PVA 溶液から作成したゲルフィルムの構造は、スピノーダル分解によって生じる高濃度相から形成される絡み合い点の非常に多い微結晶群が、低濃度相から形成される比較的絡み合い点の少ない微結晶を含むロッド状組織によって連結された網目構造をもつと考えられ、超延伸を可能にする大きなラメラの成長は実現できなかった。したがって、力学的性質の飛躍的な改善はみられない。

2) 延伸試料の結晶b軸および非晶鎖の配向が極めて良好であるにもかかわらず、ヤング率の向上に不満が残るのは結晶化度が低いためである。しかしながら、組成比 D/W=60/40、 $T_{gel}=-80^{\circ}\text{C}$  の条件下で作成した st-PVA のゲルフィルムでは、最も細密な高次構造がえられるので、延伸時に均一な応力の伝達が期待でき、高いタクチシティをもつ PVA のゲルフィルムを、酸化が抑止できる環境下、 $200^{\circ}\text{C}$  以上の高温で延伸できれば、力学的性質の向上は可能であると考えられる。

#### 4. ポリアクリロニトリル (PAN)

PAN の延伸機構が結晶転移に起因するかどうかを検討するとともに、高延伸試料の構造と力学的性質を評価した。<sup>16)</sup> 合成によってえられた PAN 試料の分子量は約  $5 \times 10^5$  であって、延伸は溶媒を200%以上含む Wet ゲルと溶媒含有率5%以下の Dry ゲルについておこなった。

Fig.20 は未延伸 Dry ゲルおよび Wet ゲル、さらには溶媒を 500 %以上含んだゲルについての end 方向から X 線を入射した SAXS 強度分布ならびに WAXD 像である。Dry ゲルの SAXS 強度分布は1つのピークをもち、この長周期は約  $115\text{\AA}$  である。対応する WAXD 像の結晶 (040) 面の回折リングがややフィルム面に垂直に配列していることから、結晶 c 軸 (分子鎖軸) はフィルム面に垂直に配向していることが理解できる。この結果は未延伸 PE ゲルフィルムの構造と類似し、折り畳み構造からなる結晶ラメラがフィルム面に平行に積層していることを示唆している。しかし、Wet ゲルではこの構造は観察されなかったが、溶媒を含んで

いるために結晶格子が充分形成されておらず、ラメラとラメラの間の密度差も小さいためであると推測されるが、これを検討したのが Fig.21 である。

Fig.21 は未延伸 Dry ゲルフィルムの through および end 方向の SEM 写真である。through 方向の写真はランダムなフィブリル状組織の存在を示している。end 方向の写真はフィブリル状組織がフィルム面に平行に配列し、その巾は  $80\text{\AA}$  程度である。暗黒の部分は空洞である。Fig.22 は延伸比  $\lambda$  の増加とともにヤング率の変化を示す。 $\lambda$  の増加とともにほぼ直線的に増加するが、 $\lambda=25$  で、ヤング率は  $15\text{ GPa}$  に達し、この試料の引っ張り強度は  $0.6\text{ GPa}$  であって、市販のアクリル繊維のヤング率 (約  $9\text{ GPa}$ ) および引っ張り強度 (約  $0.5\text{ GPa}$ ) よりも大きい、PP よりもかなり低い。

結論：

1) PAN の乾燥ゲルフィルムは PE 同様、結晶ラメラの積層からなっており、その延伸機構は折り畳み結晶から繊維状構造への転換による。最大延伸比は 30 倍に達した。

2) 延伸試料のヤング率および引っ張り強度は市販の繊維よりも優れているが、おおきな向上はみられなかった。

#### 5. 総 括

屈曲性高分子の高強度・高弾性率化を実現するには、ポリオレフィン系に対して、

1) 分子末端による欠陥を減少させ、かつ、一様で長い伸びきり鎖結晶部を形成させるためには高分子量のものほど望ましい。

2) 円滑なラメラの解きほぐしができるよう、未延伸時のゲルフィルムのラメラ間に少量の絡み合い点を形成させることが重要である。

また、極性基をもつ PVA および PAN に対して、

3) ラメラの形成時と解きほぐし時に応じて極性基の働きをスイッチする制御法を開発することが必要である。

#### 文 献

- 1) Lemstra, P. J.; van Aerle, N. J. M.; Bastiaansen, C. W. M., *Polym. J.* 1987, **19**, 85

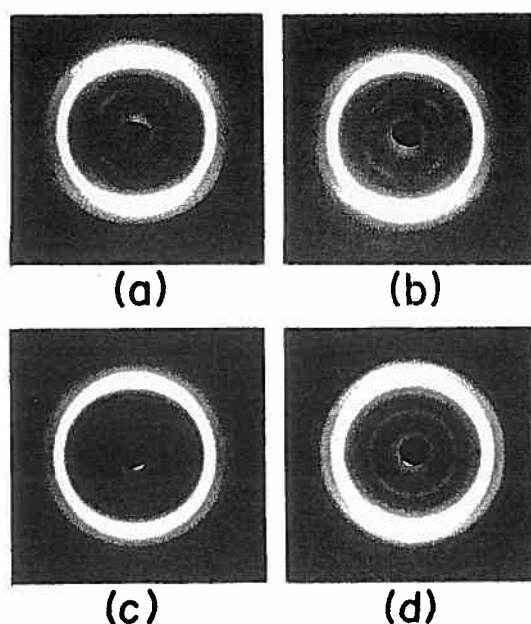


Fig.19 WAXD patterns (end view) of dried PVA gel films.

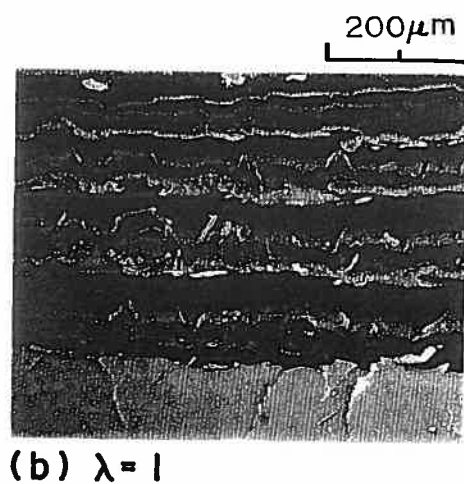
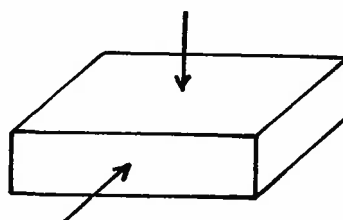
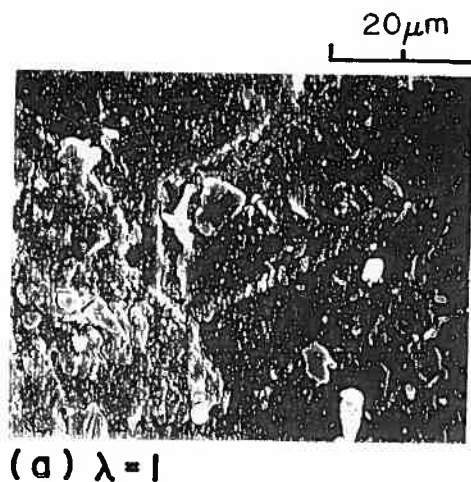


Fig.21 SEM photographs of a dried PAN gel film.

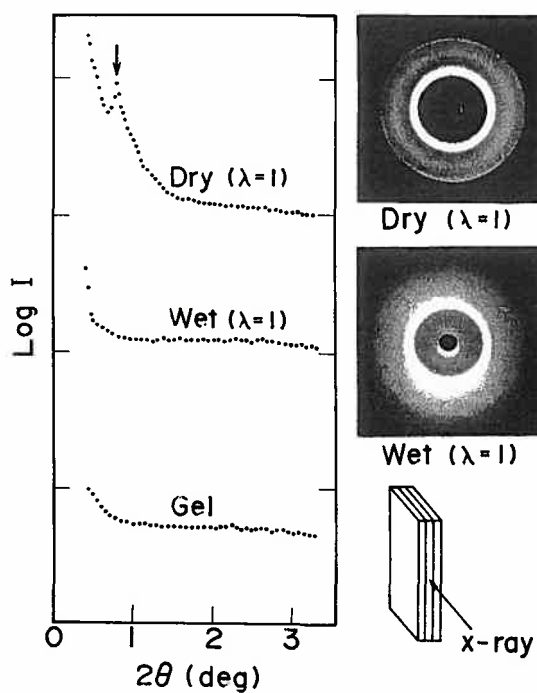


Fig.20 SAXS intensity distribution and WAXD patterns (end view) of PAN gel and gel films.

- 2) Smith, P.; Lemstra, P. J., *J. Mater. Sci.* 1980, **15**, 505; *Polymer* 1980, **21**, 1341
- 3) Ogita, T.; Suzuki, N.; Ozaki, F.; Sawatari, C.; Matsuo, M., *Sen-i Gakkaishi* 1990, **46**, 549
- 4) Ogita, T.; Ochi, T.; Li, Y.-B.; Matsuo, M., *Colloid Polym. Sci.* 1994, **272**, 536
- 5) Ogita, T.; Suzuki, N.; Kawahara, Y.; Matsuo, M., *Polymer* 1992, **33**, 698
- 6) Ogita, T.; Kawahara, Y.; Soga, Y.; Matsuo, M., *Colloid Polym. Sci.* 1992, **270**, 833
- 7) Ogita, T.; Yamamoto, R.; Suzuki, N.; Ozaki, F.; Matsuo, M., *Polymer* 1991, **32**, 822
- 8) Ogita, T.; Kawahara, Y.; Nakamura, R.; Ochi, T.; Matsuo, M., *Macromolecules* 1993, **26**, 4646
- 9) Ogita, T.; Yasuda, H.; Suzuki, N.; Minagawa, M.; Matsuo, M., *Polym. J.* 1993, **25**, 445
- 10) Ogita, T.; Kawahara, Y.; Sawatari, C.; Ozaki, F.; Matsuo, M., *Polym. J.* 1991, **23**, 871
- 11) Takayanagi, M.; Matsuo, T., *J. Macromol. Sci., Phys.* 1967, **B1**, 407
- 12) Suehiro, S.; Yamada, T.; Inagaki, H.; Nomura, S.; Kawai, H., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1979, **17**, 763
- 13) Nakayasu, H.; Markovitz, H.; Plazek, P., *J. Trans. Soc. Rheol.* 1961, **5**, 261
- 14) Ogita, T. et al., 高分子学会予稿集 1993, **42**, 1608, 4312; *ibid.* 1994, **43**, 1116, 3155; Ogita, T.; Sakabe, T.; Yamada, T.; Sano,

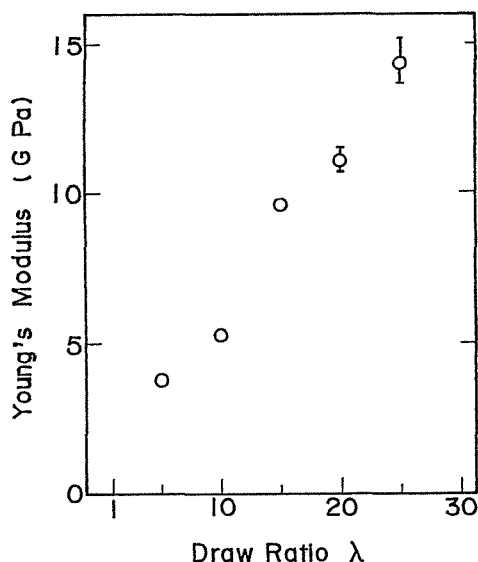


Fig.22 Young's modulus  $\nu$ s. draw ratio,  $\lambda$ , for the dried PAN gel films.

H.; Noguchi, H.; Xu, S.-Y.; Matsuo, M., *Colloid Polym. Sci.* 投稿中

- 15) Sawatari, C.; Yamamoto, Y.; Yanagida, N.; Matsuo, M., *Polymer* 1993, **34**, 956
- 16) Matsuo, M.; Yamada, M.; Minagawa, M.; Yamada, T.; Ogita, T., 高分子学会予稿集 1994, **43**, 3157

後記：本稿は1994年11月10, 11日の両日、山形大学工学部で開催された第8回高分子コロキウム『高分子の高次構造の形成と機能発現』（日本化学会東北支部主催，高分子学会東北支部共催）において「屈曲性高分子の力学的性質の高性能化」と題しておこなった講演の予稿を再掲するものである。